

М.В. БИК, канд. хім. наук, **Ю.П. ВИШНЕВСЬКА**,
Д.А. ТКАЛЕНКО, докт. хім. наук, НТУУ «КПІ»

"ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ" МЕТАЛІВ ЯК РЕЗУЛЬТАТ ВІДХИЛЕННЯ ВІД ПРИНЦИПУ НЕЗАЛЕЖНОСТІ ПЕРЕБІГУ СУМІЩЕНИХ РЕАКЦІЇ

Представлено нове альтернативне пояснення природи аномального („хімічного”) розчинення металів у водних розчинах. Вказано, що аномальне розчинення можна розуміти як процес анодної іонізації металу, якщо прийняти до уваги закономірності зміни pH_s приелектродного шару які відбуваються при значних катодних поляризаціях. Встановлено, що на ділянці із постійною швидкістю виділення водню pH_s приелектродного шару зростає на одиницю при зміщенні потенціалу на 0,059 В у напрямку більш негативних значень потенціалу. Стаціонарний потенціал металу, зокрема це показано на прикладі заліза, зміщується на 0,059 В у напрямку більш негативних значень потенціалів. Внаслідок одночасної дії цих двох факторів спостерігається "компенсаційний ефект" зовнішнім проявом якого є незалежність швидкості іонізації металу в певній області його значень від накладеного катодного потенціалу.

The new alternate explanation of a nature of anomalous (chemical) metal dissolution was given. It was shown that anomalous dissolution can be considered as anodic metal ionization if near electrode layer pH_s take into account. This rule is true for high negative potential region. Near electrode layer pH_s increase by one unit when potential shifts on 0.059 V in negative direction. Corrosion metal potential also shifts on 0.059 V in negative direction when value of solution pH increase by one. If this two effects take into account one can obtain a compensation effect external manifestation of which will be independence of metal ionization rate from applied potential in a certain cathodic region.

Вступ. Згідно з основними положеннями теорії електрохімічного розчинення металів в активному стані, при відсутності вторинних явищ, швидкість розчинення металів повинна закономірно знижуватись при зміщенні потенціалу в напрямку більш негативних значень відносно корозійного потенціалу. Це положення широко використовується при катодному захисті металів. Проте при практичному використанні даного методу захисту, було виявлено, що при зміщенні потенціалу в катодному напрямку зменшення швидкості руйнування металу відбувається не безмежно, а лише до певного значення, після досягнення якого майже не змінюється. Це явище отримало в електрохімії назву “аномального розчинення” і питання визначення його природи та механізму перебігу є важливою проблемою як теоретичної так і прикладної електрохімії.

Для пояснення відхилень у корозійно-електрохімічній поведінці металів від звичайних закономірностей залучались різноманітні уявлення. Однак найбільша увага дослідників була приділена уявленням про можливе розчинення металів за хімічним механізмом. Першим цю думку сформулював О.А. Фрумкін [1]. Надалі механізм хімічного розчинення металів інтенсивно вивчався в роботах школи Я.М. Колотиркіна [1 – 4]. Уявлення про розчинення металів за хімічним механізмом як про причину описаних аномальних явищ одержали в наступному широке поширення і залишаються загальноприйнятими до цього часу [5].

Результати і обговорення. Принципова відмінність запропонованого нами підходу до аналізу „аномального розчинення” полягає у врахуванні концентраційних змін у приелектродному шарі на реальне положення поляризаційних кривих. Для вивчення цього процесу було проведено ряд попередніх досліджень [6 – 8]. Нами показано, що у кислих, нейтральних і лужних розчинах у міру підвищення рН відбувається зміщення анодної поляризаційної кривої розчинення металу в область більш негативних потенціалів. Важливим для з'ясування природи "аномального розчинення" металів є також встановлення зв'язку між потенціалом металу і pH_s розчину поблизу його поверхні в умовах зовнішньої катодної поляризації [8]. При катодній поляризації в умовах, при яких швидкість процесу визначається стадією доставки до поверхні електрода протонів, між потенціалом електрода і pH^s виводиться співвідношення, яке можна описати рівнянням [8]

$$E = const - 2,3 RT/z \cdot pH_s \quad (1)$$

Для обґрунтування нових уявлень про механізм та природу аномального розчинення металів звернемося до корозійної діаграми, представленої на рисунку. За допомогою такої діаграми розглянемо стан електрода та межі розподілу електрод/електроліт при різних значеннях потенціалу в умовах зовнішньої катодної поляризації.

На рисунку точка перетину поляризаційних кривих 1 і 1' відображає корозійну ситуацію (потенціал корозії і швидкість корозійного руйнування). При збільшенні рН поляризаційні криві зміщуються в область більш від'ємних потенціалів у відповідності з викладеним вище.

При потенціалі E_2 побудовою поляризаційної кривої при відповідному рН можна отримати значення струму іонізації заліза при потенціалі E_2 .

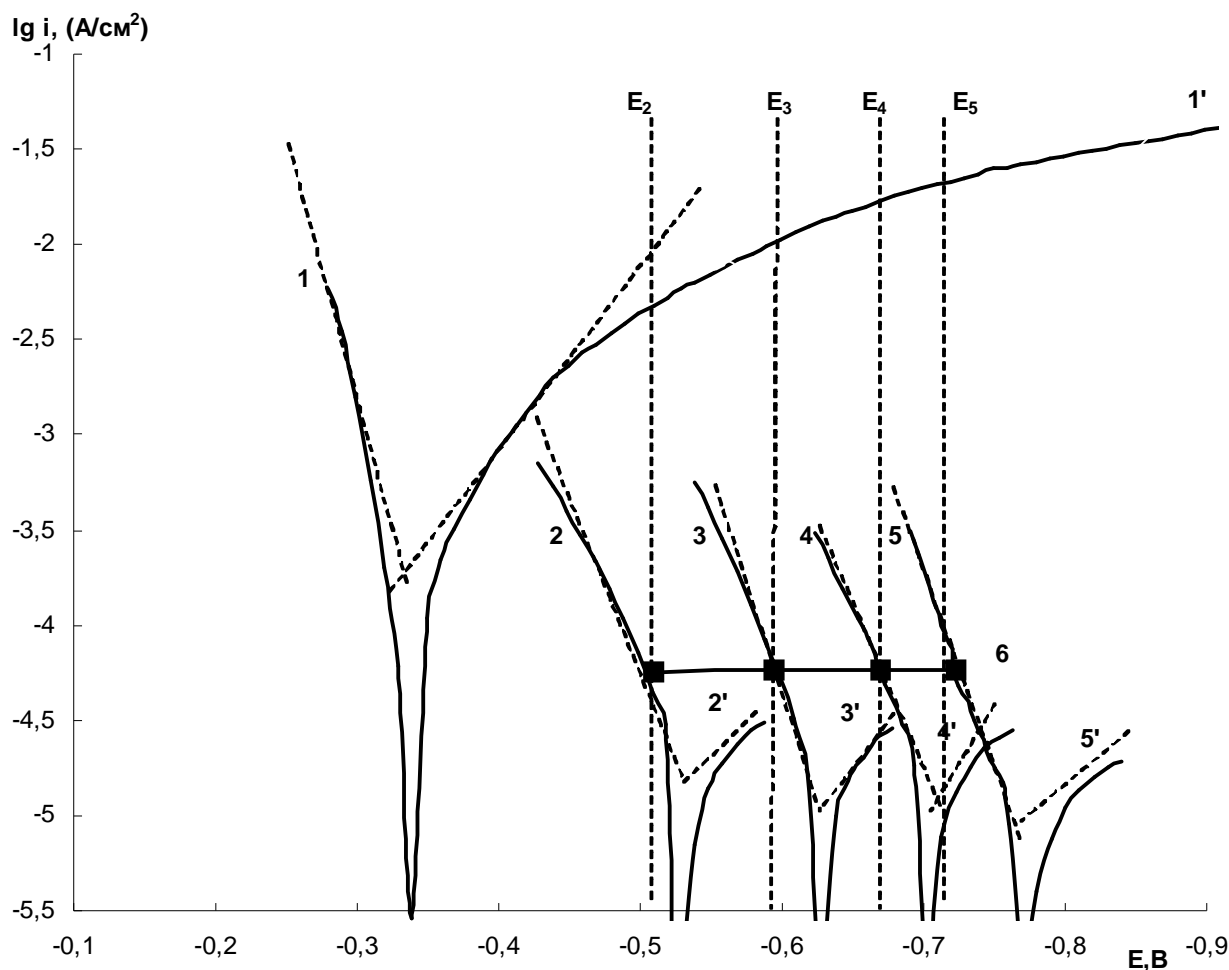


Рисунок – Поляризаційні криві (1-5, 1' – 5') та швидкість іонізації заліза (6) при потенціалах E_2 , E_3 , E_4 , E_5 , яким відповідають пари поляризаційних кривих: 2-2', 3-3', 4-4', 5-5'.

При подальшому зміщенні потенціалу електрода в сторону більш негативних значень спостерігаються слідувачі зміни: при накладенні потенціалу E_3 реальні катодна та анодна поляризаційні криві зміщуються в область більш від'ємних потенціалів (їх положення при рН, яке встановлюється на межі поділу електрод/електроліт відповідає парі кривих 3,3'), а швидкість іонізації буде відповідати точці яка відповідає швидкості іонізації заліза згідно анодної поляризаційної кривої 3 при потенціалі E_3 .

При подальших зміщеннях потенціалу послідовно спостерігаються аналогічні ситуації для потенціалів E_4 і E_5 .

При сполучанні отриманих точок швидкості іонізації при відповідних потенціалах отримаємо горизонтальну пряму (6), згідно якої в описаній області повинна спостерігатись незалежність швидкості іонізації від значення на-

кладеного потенціалу.

Як видно з рисунку, зміщення потенціалу електрода в негативному напрямку компенсується зміщенням у тому ж напрямку анодної поляризаційної кривої. Як вже відзначалося, така компенсація має місце за рахунок того, що, завдяки протіканню катодного струму, підвищується pH_s приелектродного шару і змінюється характер протікання анодного процесу. Це означає, що незалежність швидкості розчинення від потенціалу є наслідком впливу катодного процесу на анодний процес.

Висновки.

Таким чином, з використанням запропонованих нових підходів та складеної моделі вдалося показати, що при катодній поляризації металів підгрупи заліза в певній області потенціалів повинна спостерігатися незалежність швидкості розчинення металу від потенціалу. Це явище можна пояснити при коректному використанні інформації про особливості перебігу окремих парціальних процесів з урахуванням їх взаємного впливу.

Список літератури: 1. *Флорианович Г.М., Агладзе Т.Р., Соколова Л.А, Михеева Ф.М.* Влияние газовыделения на растворение металлов при катодной поляризации // Электрохимия. – 1973, – Т. 9, № 7. – С. 988 – 994. 2. *Агладзе Т.Р.* О механизмах электродных процессов на металлах группы железа // Электрохимия. – 2000, – Т. 36, № 10. – С. 1197 – 1024. 3. *Колотыркин Я.М.* Современное состояние электрохимической теории коррозии металлов // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1975. – Т. 20, № 1. – С. 59 – 70. 4. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* Аномальные явления при растворении металлов // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1972. – Т. 7. – С. 5 – 64. 5. *Dražić D.M., Popic J.P., Jegdic B.* Mechanism of chromium corrosion in acid to neutral pH range aqueous solutions // 55 – th Meeting of Internat. Soc. of Electrochemistry. Abstract S7FP98. – Thessalonica (Greece), 2004. 6. *Бык М.В., Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д.* Об участии гидроксидных ионов в анодном растворении металлов в кислых средах // Вопросы химии и хим. технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2002. – № 4. – С. 85 – 88. 7. *Бык М.В., Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д., Коломиец А.В.* Термодинамический подход к описанию зависимости скорости анодного растворения металлов подгруппы железа от pH электролита // Вопросы химии и хим. технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2002. – № 2. – С. 70 – 72. 8. *Ткаленко Д.А., Бык М.В., Ткаленко М.Д.* Співвідношення між потенціалом та pH на межі розподілу метал/електроліт в умовах катодного захисту від корозії // Фізико – хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 4. – С. 365 – 368.

Надійшла до редколегії 07.04.08